

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/42649		
D06M 16/00 // 101:12	A1			
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. August 1999 (26.08.99)		
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Februar 1999 (2)		CY. DE. DK ES FI FR GR GR IF IT I II MC NI		
(30) Prioritätsdaten: 198 07 456.5 21. Februar 1998 (21.02.98)	D	Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen		
(71) Anmelder: TEXTILCHEMIE DR. PETRY GMBH [Ferdinand-Lassalle-Strasse 57, D-72770 Reutlinge	Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Ä eintreffen.			
(72) Erfinder: BREIER, Rudi, Paul, Eugen; Kammed D-72762 Reutlingen (DE).	weg 6	,		
(74) Anwälte: WÖSSNER, Gottfried usw.; Uhlandstra: D-70182 Stuttgart (DE).	sse 14			
(54) Title: WOOI WITH ANTI EELT VINIGH AND ACC				

- (54) Title: WOOL WITH ANTI-FELT FINISH AND METHOD FOR PRODUCING SAME
- (54) Bezeichnung: FILZFREI AUSGERÜSTETE WOLLE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract

The aim of the invention is to provide a method for obtaining an anti-felt finish comparable to that achieved with chlorine treatment but which avoids chemical treatment or pretreatment as far as possible. To this end the wool is treated while the wool material is upright and in a moving liquor bath.

(57) Zusammenfassung

Um bei einem Verfahren unter möglichst weitgehender Vermeidung einer chemischen Behandlung oder Vorbehandlung einen Filzfrei-Effekt, vergleichbar mit der Chlorbehandlung, zu erzielen, wird vorgeschlagen, daß die Behandlung der Wolle bei stehender Ware und bewegter Flotte durchgeführt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GB	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonico	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	1S	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JР	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KР	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
СМ	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dånemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Filzfrei ausgerüstete Wolle und Verfahren zu deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft filzfrei ausgerüstete Wolle oder Wollfasern, ein Verfahren zum Filzfrei-Ausrüsten von Wolle sowie die Verwendung eines Enzyms in einem solchen Verfahren.

Für das Filzfrei-Ausrüsten von Wolle sind eine Reihe von Verfahren bekannt, die neben rein chemischen Oxidationsverfahren, insbesondere dem sogenannten Chlor-Verfahren, auch solche umfassen, bei denen eine enzymatische Behandlung mit einer physikalischen (Corona-Vorbehandlung) und/oder chemischen, insbesondere oxidativen Vorbehandlung kombiniert wird. Auch die rein enzymatische Behandlung wurde schon versucht.

Hinsichtlich des Filzfrei-Effekts ist bislang das Chlor-Verfahren unübertroffen. Es baut die freien Enden der Schuppen der Wollfasern ab und glättet damit die Oberfläche der Wollfasern. Dieses Verfahren verändert die Natur der Wollfasern vergleichsweise stark. Außerdem ist es von einem deutlichen Vergilben der Ware begleitet.

Häufig wird dieses Chlorverfahren noch dadurch ergänzt, daß die chlorbehandelte Faser mit einer Polymerbeschichtung versehen wird, die zu einer zusätzlichen Glättung der Oberfläche der Faser führt. Diese Beschichtung führt allerdings zu einer weiteren Veränderung der Natur der Wollfaser.

Die bislang vorgeschlagenen rein enzymatischen Verfahren erreichen entweder keine ausreichende Filzfreiheit oder aber schädigen die Fasern in einem solchen Ausmaß (die Reißfestigkeitseinbuße beträgt oftmals mehr als 50 %), daß die behandelten Fasern den üblichen Festigkeitsanforderungen nicht mehr genügen. In der Literatur wurde deshalb bis heute die Schlußfolgerung gezogen, daß eine befriedigende Wollqualität nur von kombinierten

- 2 -

chemisch-enzymatischen Verfahren zu erwarten ist (siehe z.B. den Schlußbericht zum AiF-Vorhaben Nr. 9703 GAG des Deutschen Wollforschungsinstituts an der RWTH Aachen e. V. vom 31. Mai 1997).

Um Umweltgesichtspunkte wenigstens teilweise berücksichtigen zu können sind diese vorgenannten kombinierten chemischenzymatischen Verfahren vorgeschlagen worden, welche allerdings einen erheblichen maschinen-technischen Aufwand erfordern und sich, wenn überhaupt, dann nur in geringem Maße in der Praxis durchgesetzt haben. Beispiele hierfür sind die in der WO 89/03909 und in der DE-A 43 44 428 beschriebenen Verfahren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, es ein Verfahren vorzuschlagen, mit dem unter möglichst weitgehender Vermeidung einer chemischen Behandlung oder Vorbehandlung ein Filzfrei-Effekt vergleichbar dem der Chlorbehandlung erzielbar ist.

Vorzugsweise sollte ein solches Verfahren ohne größeren maschinen-technischen Aufwand, möglichst unter Verwendung herkömmlicher apparativer Ausrüstung durchführbar sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Wolle in einer Flotte mit einem proteolytischen Enzym bei stehender Ware und bewegter Flotte behandelt wird.

Unter der zu behandelnden Ware ist im Sinne der vorliegenden Erfindung Wolle in Form von Flocke, Kammzügen, Garnen, Geweben, Maschenstoffen oder dergleichen zu verstehen.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise des Durchströmens der Enzymflotte durch die stehende Ware läßt sich zum einen in herkömmlichen Anlagen durchführen. Zum anderen läßt sich der Angriff des proteolytischen Enzyms der Flotte auf die Wollfasern so steuern, daß einerseits ein ausreichender Filzfrei-Effekt erhalten wird, andererseits aber ein Abbau der Festigkeit der

Wollfaser auf einen tolerierbaren Umfang begrenzt wird. Auch kann der natürliche Wollcharakter weitestgehend erhalten werden, ohne Kompromisse bei der Filzfrei-Ausrüstung eingehen zu müssen.

Die erhaltene Wollqualität ist in Bezug auf die erreichte Filzfreiheit mindestens vergleichbar mit der in den komplizierteren Kombinationsverfahren erhaltenen, während andere Eigenschaften, wie z.B. der Schrumpf, vergleichbar mit den Resultaten des reinen Chlor-Verfahrens sind.

Typischerweise weisen die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen filzfrei ausgerüsteten Wollfasern eine veränderte Schuppenschicht auf, bei welcher zumindest teilweise freie Schuppenenden vorhanden sind, welche von der darunterliegenden liegenden Faserstruktur abgelöst und aufgestellt sind, wobei die Faserenden der Wollfasern im wesentlichen frei von Fibrillierungserscheinungen sind.

Bisher war man davon ausgegangen, daß zur Verbesserung der Filzfreiheit die Oberfläche der Wollfasern mit ihrer Schuppenschicht möglichst weitgehend geglättet werden muß. In diesem Sinne wurde sogar die Beschichtung der Wollfasern zur Erzeugung einer glatten Oberfläche angewandt, was aber natürlich sehr weitgehend den Wollcharakter verändert.

ξ.

Im Gegensatz zu den Zielen der bekannten Filzfrei-Ausrüstverfahren, wo insbesondere mittels enzymatischem und/oder oxidativem Abbau der Schuppenenden versucht wird, eine möglichst glatte Faseroberfläche zu erzeugen, erreicht die vorliegende Erfindung mit einer völlig anderen Oberflächenstruktur der Fasern
ein vergleichbares Ergebnis bei vergleichbarer Faserschädigung
wie bei den bekannten Verfahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet trotz der erzielten, mit dem Chlorverfahren vergleichbaren Filzfrei-Eigenschaften ein Vergilben der Fasern und eröffnet beim Färben der Wolle zusätzliche Möglichkeiten, da ohne die Notwendigkeit der Verdekkung von Vergilbungserscheinungen gearbeitet werden kann.

Bevorzugt vermeidet das erfindungsgemäße Verfahren jeden Einsatz von oxidierenden Chemikalien, insbesondere von Chlor, so daß sich unter dem Gesichtspunkt der Umweltbelastung erhebliche Vorteile ergeben. Außerdem minimiert dies den maschinentechnischen Aufwand.

Die Wolle wird bevorzugt in Form von Wollgarn behandelt, kann aber auch in bereits verarbeiteter Form als Wollgewebe oder -gewirk dem erfindungsgemäßen Verfahren unterworfen werden.

Der Enzymgehalt der Flotte wird bevorzugt im Bereich von 0,10 bis 3,0 g/l, weiter bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 2,0 g/l gewählt. Hier werden zum einen in vertretbaren Behandlungszeiten ausreichende Behandlungsresultate erzielt, während andererseits der enzymatische Angriff noch beherrschbar und kontrollierbar bleibt und eine Fibrillierung der Faserenden oder im zwischen den Faserenden liegenden mittleren Bereich der Faser vermieden wird. Bei der Fibrillierung wird die Schuppenstruktur soweit erodiert, daß die im Faserkern vorhandenen einzelnen Fibrillen freigelegt werden.

Bei der Wahl des Flottenverhältnisses hat sich ein Wert im Bereich von 1:3 bis 1:20, insbesondere aber von 1:6 bis 1:12 als vorteilhaft erwiesen.

Zur optimalen Nutzung der proteolytischen Enzymaktivität empfiehlt sich ein leicht basischer pH-Wert, der vorzugsweise gepuffert wird.

Zur optimalen Vorbereitung der Ware wird diese bei etwas erhöhter Temperatur, d.h. beispielsweise ca. 30°C, mit einer Tensidlösung benetzt und entlüftet. Erst danach wird vorteilhafter-

weise das Enzym zugegeben, was eine gleichmäßige enzymatische Behandlung der gesamten Ware in diesem Schritt gewährleistet.

Die proteolytische Flotte wird während der Behandlungsdauer bevorzugt auf einer Temperatur im Bereich von 45 bis 75°C gehalten.

Obwohl sich selbstverständlich verschiedene proteolytische Enzyme, vor allem mit mittlerer Aktivität, für das erfindungsgemäße Verfahren eignen, wurden beste Resultate mit dem Enzym Subtilisin, CAS No. 9014-01-1 erzielt.

Diese Protease ist bislang lediglich als Enzym für Haushalts-waschmittel, Geschirrspülmittel und für das industrielle Waschen bekannt geworden und unter der Bezeichnung Esperase auf dem Markt erhältlich (Novo Nordisk A/S, Dänemark).

Überraschenderweise wurde für dieses spezifische Enzym gefunden, daß es sich im Sinne der vorliegenden Erfindung bei einer Temperatur von 60 °C und höher, besonders bevorzugt bei ca. 70 °C, mit besonders hoher Aktivität einsetzen läßt. Optimale Konzentrationen dieses Enzyms in der Flotte bei den genannten erhöhten Temperaturen liegen dann erheblich niedriger als bei den sonst empfohlenen Behandlungstemperaturen und zwar im Bereich von 0,10 bis 0,55 g/l Subtilisin.

Weiter wurde überraschenderweise gefunden, daß sich Subtilisin auch bei stärker basischen pH-Werten in der Flotte mit gesteigerten Aktivitäten einsetzen läßt. Die möglichen höheren pH-Werte reichen bis zum pH-Wert von 9,5. Prinzipiell läßt dieses Enzym auch noch höhere pH-Werte zu ohne in seiner Aktivität drastisch abzufallen, jedoch fängt bei höheren pH-Werten ein Zersetzungsprozeß der Wollfasern an immer mehr an Bedeutung zu erlangen, so daß für die Praxis, wo nur ein begrenzter Festigkeitsverlust tolerierbar ist, die Grenze ungefähr bei pH 9,5

liegt. Bei solch hohen pH-Werten sind Enzymkonzentrationen in der Flotte von $0.125~\mathrm{g/l}$ bereits optimal.

Bevorzugt findet man bei der erfindungsgemäß behandelten Wolle eine große, wenn nicht die überwiegende Zahl der freien Schuppenenden abgelöst und aufgestellt. Weiter bevorzugt wird die erodierende Behandlung zu dem Punkt geführt, zu dem in der unter den Schuppenenden liegenden Faserstruktur noch keine Fibrillenstrukturen erkennbar werden.

Solchermaßen behandelte Wolle weist neben einem Maximum an verbliebener Festigkeit eine ausgezeichnete Filzfreiheit auf.

Diese und weitere Vorteile der Erfindung werden im folgenden anhand der Zeichnung und anhand von Beispielen noch näher erläutert. Es zeigen im einzelnen:

- Fig. 1 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen in den Vergrößerungen 150, 500, 1000 und 2500 von Wolle als Streichgarn mit einem Titer von 5300 dtex (Nm 1,9/1); unbehandelt;
- Fig. 2 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Wolle von Fig. bis 1 nach einer erfindungsgemäßen Enzym- Behandlung zur Fig. 5 Filzfrei-Ausrüstung;
- Fig. 6 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen in den Vergrößerungen 150, 500, 1000 und 2500 von einem Woll-Kammgarn mit einem Titer von 770 dtex (Nm 13/2) im unbehandelten Zustand;
- Fig. 7 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Garns aus Fig. 6 nach einer herkömmlichen Chlorbehandlung;
- Fig. 8 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Garns aus Fig. 6 nach einer erfindungsgemäßen Enzym-Behandlung;

- Fig. 9 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines nicht erfindungsgemäß behandelten Wollgarns;
- Fig. 10 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines mittels eines kombinierten Oxidations-/Enzymverfahren behandelten Wollgarns;
- Fig. 11 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines blind behandelten Streichgarns 5300 dtex;
- Fig. 12 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines erfindungsbis gemäß behandelten Streichgarns 5300 dtex, Behand-
- Fig. 15 lungstemperatur 70 °C bei pH 8 während 50 min.

Im folgenden sei anhand von Beispielen das erfindungsgemäße Verfahren noch näher erläutert:

Beispiele 1 bis 4:

Das in Fig. 1 als Rohware gezeigte Wollgarn (Streichgarn 5300 dtex) in Kreuzspulaufmachung wird in einem Garnfärbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:10 wie folgt behandelt:

Die Ware wird zunächst bei 30°C durch Zusatz einer Tensidlösung (0,5 g/l einer Tensidkombination auf der Basis nichtionogener Fettalkoholethoxylate, nämlich PERLAVIN NIC, erhältlich von Textilchemie Dr. Petry GmbH) optimal benetzt und entlüftet.

Danach erfolgt die Zugabe eines Puffers aus vorgemischten 2,6 g/l Natriumdihydrogenphosphat und 0,8 ml/l Natronlauge 50 %-ig zum Einstellen des pH-Werts der Flotte auf 8,0. Nach ca. 5 min Vorlaufzeit wird der pH-Wert nochmals überprüft und gegebenenfalls durch Zugabe von weiterem Puffer erneut auf 8,0 eingestellt.

- 8 -

Hierauf wird die Flotte mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2°C/min auf 50°C aufgeheizt, der pH-Wert nochmals kontrolliert und gegebenenfalls erneut auf 8,0 eingestellt. Jetzt wird das Enzym Subtilisin, CAS No 9014-01-1 in den folgenden Verhältnissen zugegeben:

Beispiel	1	0,25 g/l Flotte
Beispiel	2	0,5 g/l Flotte
Beispiel	3	1,0 g/l Flotte
Beispiel	4	2,0 g/l Flotte

Ab dem Zeitpunkt der Enzymzugabe wird die Ware während 45 min weiterbehandelt (Die Behandlungsdauer kann bei dem hier verwendeten Enzym problemlos in dem Bereich von 30 min bis 60 min variiert werden, um die Behandlung an die zu behandelnde Wollqualität anzupassen), die Temperatur wird bei 50°C gehalten.

Direkt nach Ablauf der gewählten Behandlungszeit wird durch ein schnelles Aufheizen auf 85°C die enzymatische Aktivität abgestoppt. Die Temperatur von 85°C wird für 10 min gehalten, danach wird die Flotte auf ca. 60°C abgekühlt. Hierauf wird sofort 2 mal mit 50°C warmem Wasser, danach 1 mal mit kaltem Wasser gespült.

Wie im bekannten Filzfrei-Ausrüstprozeß üblich, folgt auch hier im Anschluß an die erfindungsgemäße Enzymbehandlung ein Avivierprozeß mit einer 1- bis 3-%igen wäßrigen Lösung eines handelsüblichen Naßparaffinierungsmittels (vorzugsweise Perifil 207, Textilchemie Dr.Petry GmbH, Reutlingen) um die Glätte und Geschmeidigkeit der Garne zu erhöhen und um damit die Weiterverarbeitbarkeit zu verbessern.

Die so erhaltenen Proben wurden entwässert, trocknen gelassen und im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Ergebnisse beinhalten die Figuren 2 bis 5.

Während in den Elektronenmikroskopaufnahmen von Fig. 1 die unveränderte Schuppenschicht eng an der Faseroberfläche anliegende freie Schuppenenden zeigt, weisen die erfindungsgemäß behandelten Fasern, wie aus den Figuren 2 bis 5 ersichtlich, mit steigendem Enzymgehalt der Flotte und bei sonst gleich gehaltenen Behandlungsbedingungen in wachsendem Maße von der darunterliegenden Faserstruktur abgelöste und aufgestellte Schuppenenden auf. Selbst bei der höchsten Enzymkonzentration in der Flotte kommt es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht zu einer völligen Erosion der Faseroberfläche bzw. der Schuppen, die die im Faserkern vorhandenen Fibrillen freilegen würde. Vielmehr wird auch beim Behandlungsergebnis des Beispiels 4 (Fig. 5) noch keine Fibrillenstruktur an der Faseroberfläche sichtbar.

Tabelle 1 faßt die bei der Untersuchung der Wollproben des unbehandelten Materials sowie der gemäß den Beispielen 1 bis 4 behandelten Proben gefundenen Eigenschaften zusammen.

Die Überprüfung der Filzfreiheit erfolgte am behandelten Garn gemäß dem Standard-Verfahren des Internationalen Wollsekretariats (IWS) (Testverfahren 31, Waschprogramm 5A) und ergab für alle Proben der Beispiele 1 bis 4 eine zufriedenstellende Filzfreiheit, wobei der Test, insbesondere bei der Ware der Beispiele 3 und 4, diesbezüglich hervorragende Ergebnisse erbrachte.

Tabelle 1

Beispiel	Beispiel Behandlungsbed. Reißfestigkeitsv		Waschs	Weißgrad		
			1. Wäsche	2. Wäsche	3. Wäsche	1
Vergleich	unbehandelt	-	- 38 %	- 50 %	-53 %	-7
1	0,25 g/l Subtilisin	5 %	- 19 %	- 31 %	- 35 %	- 6
2	0,5 g/l Subtilisin	12 %	- 16 %	-24 %	- 28%	- 5
3	1,0 g/l Subtilisin	27%	- 8%	-10%	- 10 %	-1
4	2,0 g/l Subtilisin	30 %	-5 %	- 9%	- 9%	2

Darüber hinaus war der Weißgrad der Ware einer herkömmlich ausgerüsteten Ware überlegen. Der in der Tabelle 1 angegebene Weißgrad wurde über Datacolor-Weißmetrik (Fa. Datacolor GmbH) gemessen und nach Berger berechnet.

Die an den Fasern beobachteten Festigkeitsverluste waren stets kleiner oder gleich 30 %.

Beispiele 5 und 6:

Hier soll an einem Wollgarn (Kammgarn) der Effekt der herkömmlichen Chlorbehandlung und der erfindungsgemäßen Behandlung (gleiche Vorgehensweise wie für Beispiel 4 beschrieben) erläutert werden:

Die hier zu besprechenden Ergebnisse wurden an einem Wollgarn erhalten, das in Form eines Kammgarns zu einer Maschenware verarbeitet war (Kammgarn mit Titers 770 dtex auf einer Flachstrickmaschine Universal Typ MC-642/8 einbettig mit einem Cover-Faktor $F_c=1,4$ verstrickt).

In Fig. 6 ist die Wollfaserstruktur der unbehandelten Ausgangsware gezeigt. In Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel) wurde die Ausgangsware von Fig. 6 mit Basolan DC (Hersteller BASF AG) den Herstellerangaben gemäß behandelt. Hierbei handelt es sich um ein typisches Chlor-Verfahren. Das Ergebnis zeigt Figur 7.

In Beispiel 6 schließlich wurde die Ausgangsware von Fig. 6 gemäß der Vorgehensweise von Beispiel 4 behandelt. Das Ergebnis zeigt Figur 8.

Bei der in Figur 6 gezeigten Rohware liegen die freien Schuppenenden wieder eng an der darunterliegenden Faseroberfläche an. In Figur 7 wird die Erosion der Schuppen, insbesondere an ihren Endbereichen durch das Chlorverfahren deutlich, ebenso wie die geringer gewordene Dicke der Schuppen selbst. Figur 8 schließlich zeigt wieder das Ergebnis der erfindungsgemäßen Behandlung der Wolle mit teilweise abgelösten und aufgestellten freien Schuppenenden.

In Tabelle 2 sind die Prüfergebnisse der Proben der Beispiele 5 und 6 zusammengefaßt. Zum Vergleich werden die Werte für die Rohware mit angegeben. Der Weißgrad wurde wieder wie oben beschrieben gemessen und berechnet.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Beispiele 5 und 6 wird deutlich, daß das erfindungsgemäße Vefahren bei lediglich geringfügigen Reißfestigkeitsverlusten zu einem Flächenschrumpf bzw. einem Filzverhalten führt, welcher(s) vergleichbar ist mit dem der chlorbehandelten Ware. Dabei konnte mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht nur die Natur der Wollfasern weitgehend erhalten werden, sondern es wurde darüber hinaus ein Weißgrad erhalten, der erheblich besser war als bei der herkömmlich behandelten Ware (Beispiel 5).

Wie bereits bei den in Tabelle 1 wiedergegebenen Meßwerten des Weißgrades ist auch bei den in Tabelle 2 enthaltenen erkennbar,

16

daß das erfindungsgemäße Verfahren sogar gegenüber der Rohware zu verbesserten Weißgraden führt.

Flächenschrumpf/Filzverhalten Weißgrad Reißfestig-Beisp. Behand-Gewichts-Zahl der Wäschen keitsverlust lungsbed. verlust 10 1 5 Ver--42,7 % 10 - 16.0% -22.0 % -27.0 % blind 0,1 % gleich 3% -11.0 % -12,7 % -18,4 % 6 - 7,7 % ca. 0 % Basolan DC 1.6 % 5 2.0 q/l

- 5.2%

14,2 %

-10,2 %

-12.8 %

-19,3 %

Tabelle 2

Beispiel 7:

6

Subtilisin

5,0%

In diesem Beispiel wurde die Enzymbehandlung bei bewegter Ware durchgeführt und ein zum Teil vollständiger Abbau der Schuppen erhalten. Der Abbau der Fasern ist hier soweit fortgeschritten, daß neben einer Fibrillierung der Fasern an den Faserenden zusätzlich ein Aufspleißen zwischen den Faserenden, mitten in der Faser beobachtet werden kann (Figur 9).

Beispiel 8:

In diesem Beispiel wurde eine gemäß den Vorschriften der DE-A 43 44 428 mit einem kombinierten chemisch-enzymatisch Aus-rüstverfahren behandelte Wolle untersucht. Die Schuppenenden wurden vergleichsweise wenig verändert, insbesondere stehen keine Schuppenenden von der Faseroberfläche ab (Figur 10).

Beispiele 9 bis 16:

In dieser Reihe von Beispielen wird bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen wie in den Beispielen 1 bis 4 bei einem Subtilisingehalt der Flotte von 2,0 g/l und einem pH-Wert der Flotte von 8,0 ein Woll-Kammgarn mit dem Titer Nm 28/2 während 50 min enzymatisch behandelt. Die Temperatur der Behandlung wurde dabei wie in Tabelle 3 angegeben variiert. Nach Ablauf der 50 minütigen Behandlungszeit wurde die Flotte sofort abgelassen und 1 mal mit auf pH 4 eingestellter wässriger Essigsäurelösung mit einer Temperatur von 50°C gewaschen und danach 1 mal mit kaltem Wasser (20°C) gespült.

Tabelle 3

Beispiel	Temperatur	Gewichts-	Reißfestigke	eitsmessun
	[°C]	verlust [%]	Reißkraft	Dehnung
Vergleich	unbehandelt	-	4,3 N	56 mm
9	40	3,5	3,7 N	44 mm
10	50	5,2	3,2 N	32 mm
11	60	7,8	2,6 N	23 mm
12	65	10,3	1,7 N	16 mm
13	70	10,6	1,6 N	14 mm
14	75	10,7	2,0 N	17 mm
15	80	5,4	3,5 N	35 mm
16	90	4,6	3,7 N	40 mm

Diese Reihe zeigt, daß auch bei Temperaturen von 85 °C und dar- über noch Enzymaktivität vorhanden ist, so daß bei Verwendung von Subtilisin als proteolytisches Enzym das Abstoppen der Behandlung bevorzugt durch sofortiges Ablassen der Flotte und Spülen der behandelten Wolle (pH-Wert \leq 4), wie oben beschrieben, erfolgt.

Die Bestimmung der Werte für den Gewichtsverlust, die Reißfestigkeit und die Dehnung dienen zur Abschätzung für den Grad der Schädigung, den die Wollfasern erleiden. Ein maximaler Grad der Schädigung wird bei einer Temperatur von ca. 70 °C erzielt. Der Schädigungsgrad der Wolle bei dieser Temperatur ist aber in der Praxis nicht tolerierbar, so daß in der Versuchsreihe der Beispiele 17 bis 21 auf eine für so hohe Temperaturen optimale Enzymkonzentration geprüft wurde.

Beispiele 17 bis 21:

Analog den Beispielen 9 bis 16 wurde in dieser Reihe ein Woll-Streichgarn mit einem Titer von 5300 dtex bei einer Behand-lungstemperatur von 70 °C und einem pH-Wert der Flotte von 8,0 bei unterschiedlichen Enzymkonzentrationen während einer Zeitdauer von 50 min behandelt. Die Enzymkonzentrationen und die Ergebnisse der Wollbehandlung sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Der Weißgrad wurde wie im Zusammenhang mit den Beispielen 1 bis 4 beschrieben bestimmt.

Tabelle 4

Beispiel	Enzymkonz.							Weißgrad
				1. Wäsche	2. Wäsche	3. Wäsche		
Vergleich	unbehandelt	-	-	-38 %	-53 %	-54 %	-7	
Blindprobe	•	2,4 %	18 %	-33 %	-48 %	-55 %	-5	
17	0,250	4,2 %	26 %	-11 %	-19 %	-23 %	-2	
18	0,375	4,8 %	30 %	-4 %	-9 %	-10 %	-1	
19	0,50	5,8 %	43 %	-3 %	-7 %	-9 %	0	
20	1,0	6,6 %	55 %	-1 %	-3 %	-3 %	1	
21	2,0	7,1 %	61 %	-1 %	-1 %	-2 %	3	

Diese Versuchsreihe zeigt, daß optimale Ergebnisse bei so hohen Behandlungstemperaturen im Bereich von ca. 0,375 g/l Subtilisin in der Flotte erzielt werden.

Die Ergebnisse der Behandlung sind auch in den Figuren 11 bis 15 dokumentiert, die jeweils Rasterelektronenmikroskopaufnahmen bei Vergrößerungen 150-fach, 500-fach, 1000-fach und 2500-fach beinhalten.

Figur 11 zeigt das blindbehandelte Garn während Figur 12 das Ergebnis der Behandlung gemäß Beispiel 17, Figur 13 das Ergebnis der Behandlung gemäß Beispiel 18, Figur 14 das Ergebnis der Behandlung gemäß Beispiel 19 und Figur 15 das Ergebnis der Behandlung gemäß Beispiel 21 zeigen.

Die Faserschädigung in den Beispielen 19 bis 21 ist so groß (vgl. Fig. 14 und 15), daß die erfindungsgemäß angestrebte Faserstruktur mit einer veränderten Schuppenschicht, welche zumindest teilweise freie Schuppenenden aufweist, welche von der darunterliegenden Faserstruktur abgelöst und aufgestellt sind, ohne daß jedoch die Faserenden der Wollfasern merkliche Fibrillierungserscheinungen zeigen, nicht mehr erreicht wird, sondern vielmehr das Ablösen ganzer Schuppen beobachtet wird (Figur 14; Beispiel 19) oder sogar eine Zerstörung der Fase mit teilweiser Auflösung in Einzelfibrillen (Figur 15; Beispiel 21).

Beispiele 22 bis 26:

In dieser Versuchsreihe wurde wieder bei analoger Vorgehensweise wie in den Beispielen 9 bis 16 der pH-Wert der Flotte variiert, während die Temperatur während der Behandlungsdauer von 50 min bei 70 °C gehalten wurde. Die Enzymkonzentration betrug bei allen Beispielen 0,125 g/l, da bei sehr hohen pH-Werten die

bei pH 8,0 als optimal gefundene Enzymkonzentration sich als zu hoch erweist. Die Ergebnisse sind zusammen mit den variierenden pH-Werten in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

Beispiel	pH-Wert	Gewverlust %	Reißfe	Reißfestigkeit		chrumpf/ Filzy	verhalten
			Reißkraft	Verlust %	1. Wäsche	2. Wäsche	3. Wäsche
Vergleich	•	•	18,7 N	-	-38 %	-53 %	-54 %
22	8,0	3,2	15,6 N	16	-14 %	-20 %	-28 %
23	8,5	4,1	14,2 N	24	-10 %	-14 %	-19 %
24	9,0	6,0	13,2 N	29	-6 %	-10 %	-12 %
25	9,5	6,4	13,0 N	30	-6 %	-11 %	-11 %
26	10,0	6,8	12,0 N	36	-8 %	-10 %	-10 %

Insgesamt läßt sich aufgrund dieser Versuchsreihe feststellen, daß ein Arbeiten mit dem Enzym Subtilisin bei sehr hohen pH-Werten im Prinzip möglich ist, jedoch mit steigendem pH von Nebeneffekten begleitet wird, die eine Umsetzung in der Praxis schwieriger machen. So empfiehlt sich als maximaler pH-Wert im großtechnischen Maßstab pH 9,0, der insbesondere reproduzierbare Ergebnisse und eine leichtere pH-Kontrolle erlaubt.

Patentansprüche

- Verfahren zum Filzfrei-Ausrüsten von Wolle unter Verwendung von einer ein proteolytisches Enzym enthaltenden Flotte, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Wolle bei stehender Ware und bewegter Flotte durchgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung chlorfrei und frei von anderen oxidierenden Chemikalien durchgeführt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Wolle in Form von Wollgarn oder hieraus hergestellten Geweben oder Gewirken behandelt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Enzymgehalt der Flotte 0,10 bis 3,0 g/l, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 g/l beträgt.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Flottenverhältnis 1:3 bis 1:20, bevorzugt 1:6 bis 1:12 beträgt.
- Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der pH der Flotte alkalisch eingestellt wird.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit der proteolytischen Flotte bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei ca. 45 bis 55°C durchgeführt wird.

- 8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß die Ware vor der Behandlung mit
 der enzymatischen Flotte mit einer Tensidlösung bei erhöhter Temperatur benetzt und entlüftet wird.
- 9. Verwendung des Enzyms Subtilisin, CAS Nr. 9014-01-1 bei Filzfrei-Ausrüsten von Wollfasern unter Einhaltung einer Behandlungstemperatur oberhalb von 60°C.
- 10. Verwendung des Enzyms Subtilisin nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Enzym in einer Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 8 bis 9,5 eingesetzt wird.
- 11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Enzym in der Lösung in einer Konzentration von 0,10 bis 0,55 g/l einsetzt wird.
- 12. Verwendung einer alkalischen Lösung des Enzyms gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11 zur Behandlung von Wolle beim Filzfrei-Ausrüsten.
- 13. Filzfrei behandelte Wollfasern mit einer Schuppenschicht, bei welcher mindestens Teile der freien, an der Faseroberfläche sichtbaren Schuppenenden verändert sind, dadurch gekennzeichnet, daß die veränderte Schuppenschicht zumindest teilweise freie Schuppenenden aufweist, welche von der darunterliegenden liegenden Faserstruktur abgelöst und aufgestellt sind, und daß die Faserenden der Wollfasern im wesentlichen frei von Fibrillierungserscheinungen sind.
- 14. Wollfasern nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die überwiegende Zahl der freien Schuppenenden von der darunterliegenden Faserstruktur abgelöst und aufgestellt sind.

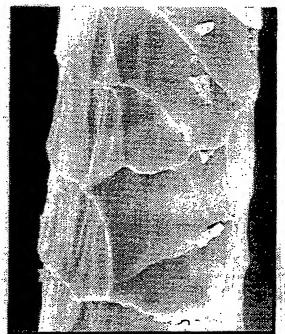
- 19 -

15. Wollfasern nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die unter den Schuppenenden liegende Faserstruktur im wesentlichen frei von sichtbaren Fibrillenstrukturen ist.

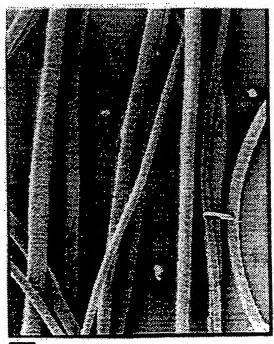
Ž.

1/15





2.500

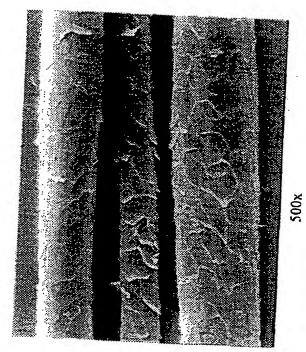


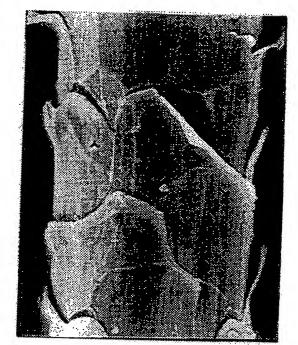


1000x

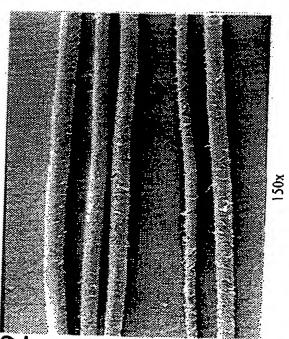
150x

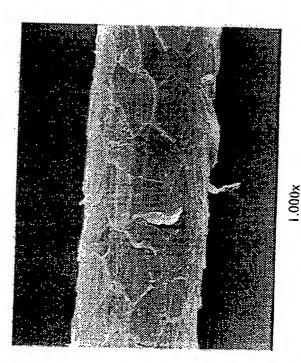
2/15



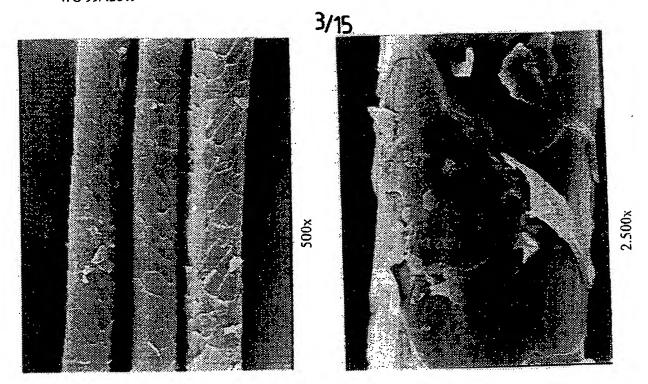


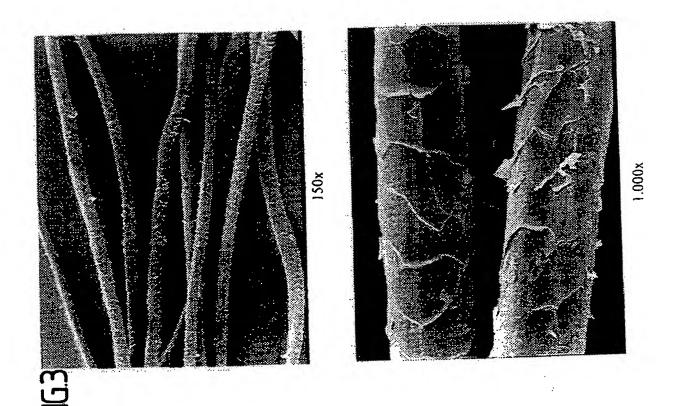
2.500>

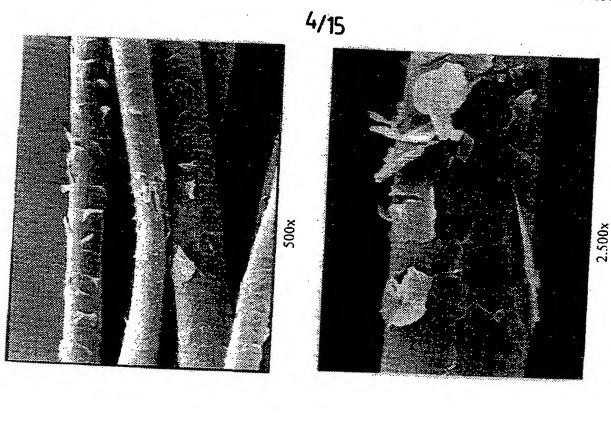


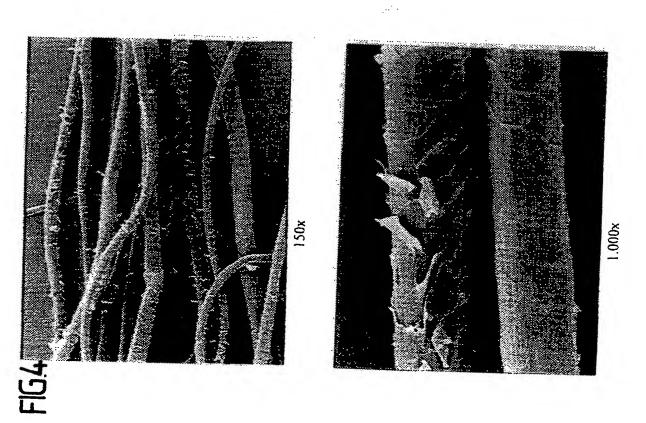


[57

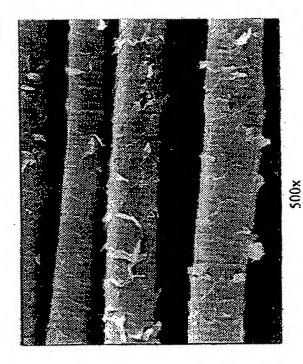


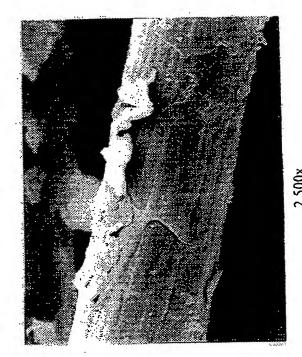




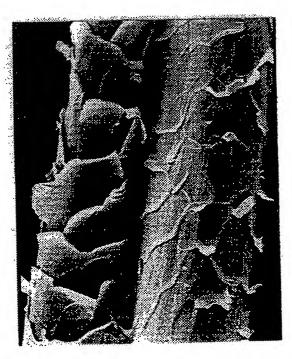


5/15

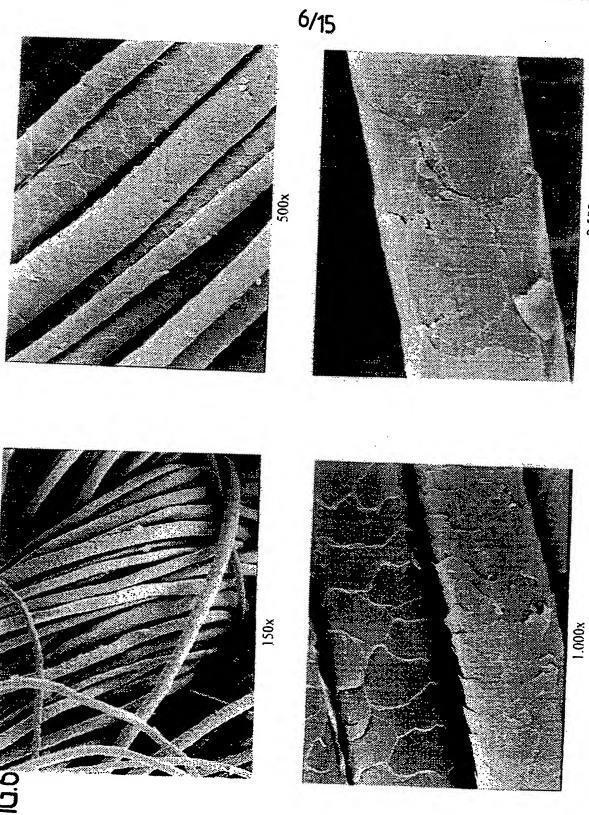




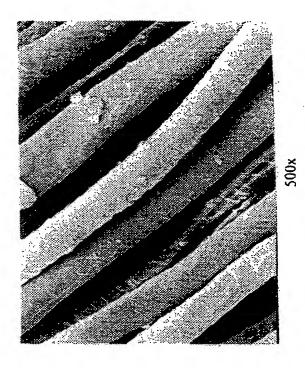
150×

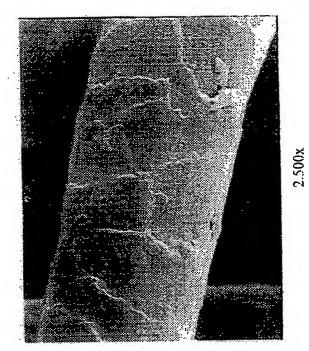


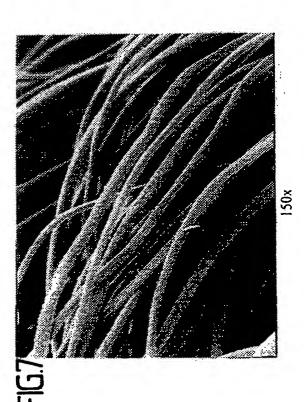
1.000x

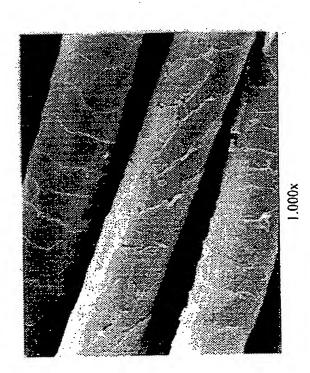


7/15

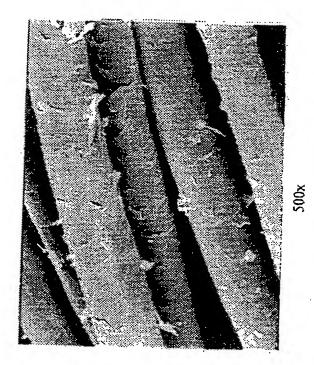


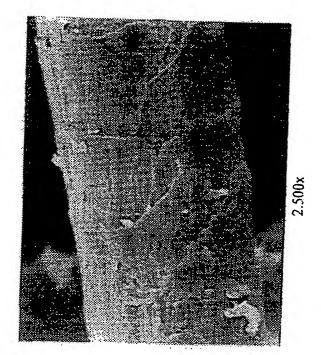


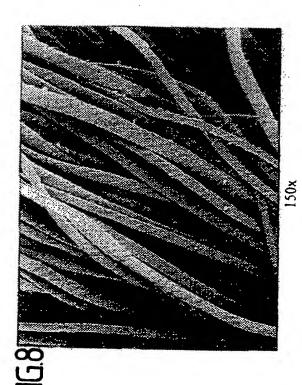


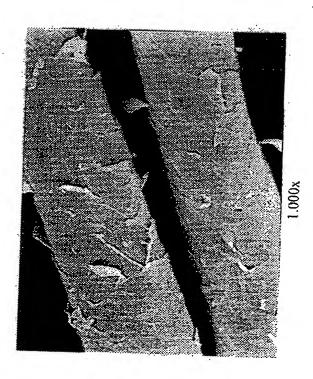


8/15

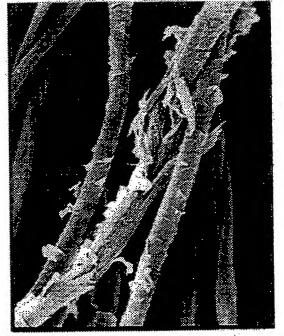


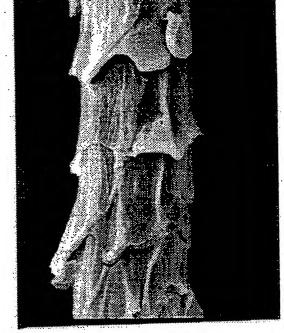




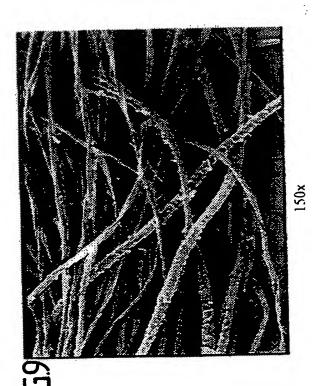


9/15



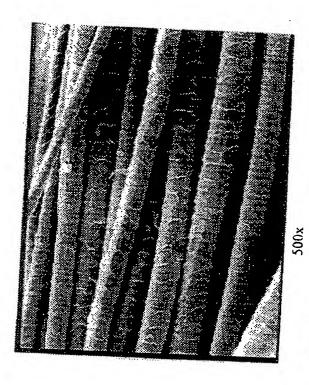


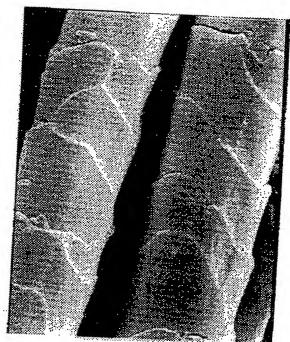
2.500x



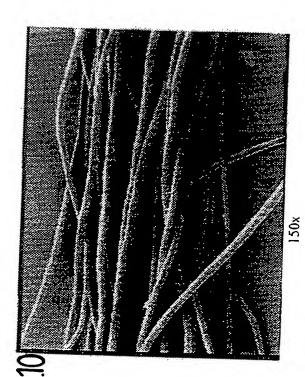


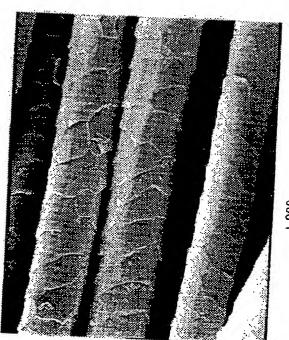
000





2.500x





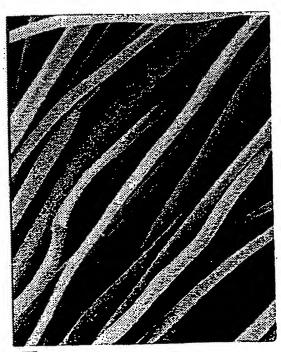
X S S

11/15





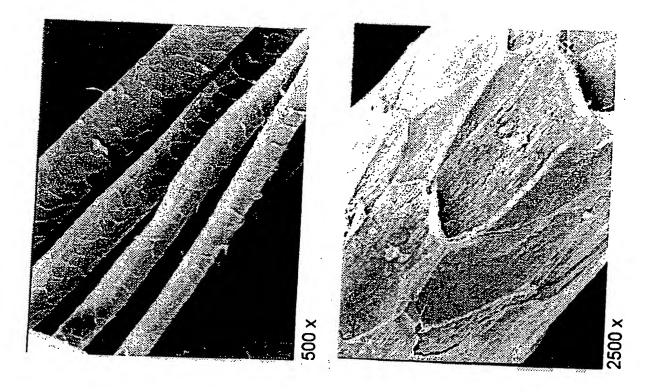
500 x

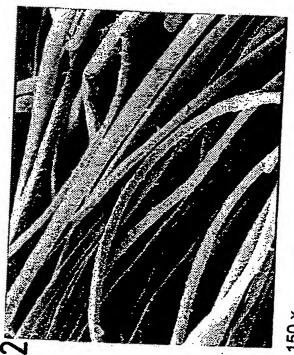


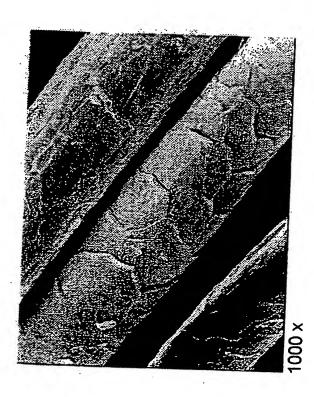


NOU X

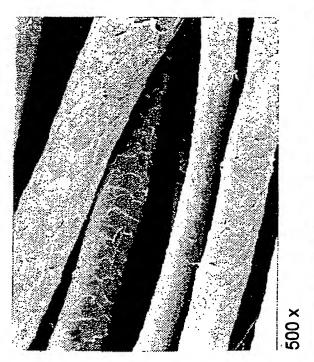
FIG11

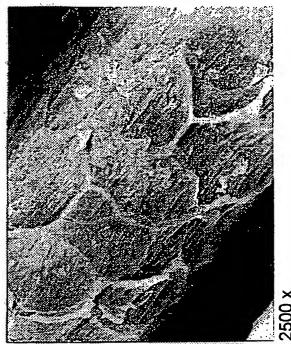






13/15





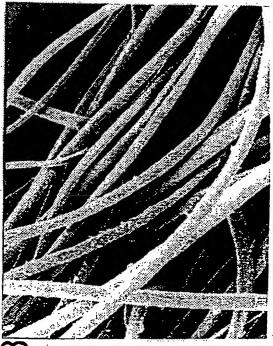
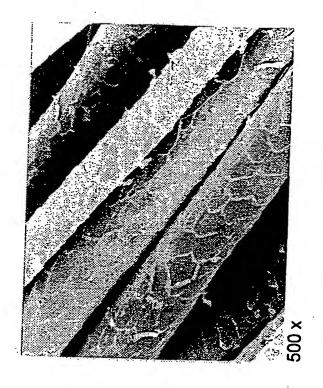
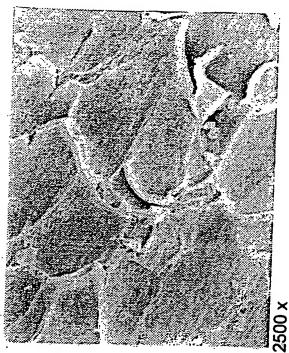
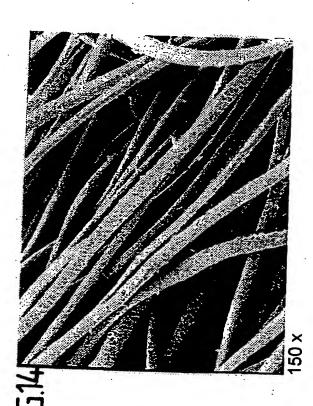




FIG13







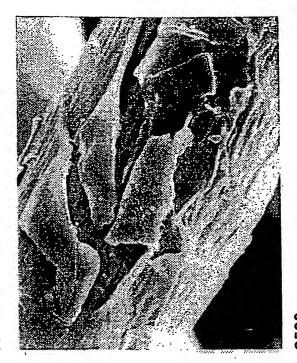


PCT/EP99/01137

WO 99/42649

15/15





× 000







000

FIG.15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

			srnational Application No
A. CI IPC	ASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		PCT/EP 99/01137
1110	ASSIFICATION OF SUBJECT MATTER 6 D06M16/00 //D06M101:12		
Accord	ling to International Patent Classification (IPC) or to both national classification		
IPC	m documentation searched (classification system followed by classification	n symbols)	
1	30011	,,	
Docum	Briglian sampled all		
	entation searched other than minimum documentation to the extent that su	ch documents are includ	ded in the fields seamhed
L			
Ciocitor	ic data base consulted during the international search (name of data base	and, where practical,	search terms (mod)
l			(Carrie Used)
C. DOCL	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant	IN possess	
			Refevant to claim No.
X	GB 513 919 A (WOOL INDUSTRIES RESE	A P C L	
	ASSOCIATION) 23 November 1939 see example 2	TACH	1-3,7
Α	see example 2		1
A			4-6,9-15
A	WO 89 03909 A (SCHOELLER HARDTURM A	G)	
		1-7,9, 13-15	
	see page 2, last paragraph - page 3 paragraph	, last	13-19
	see page 5, last paragraph - page 6	line	
	10; claims	,	1
1	FR 1 377 387 A (INSTITUTO DE FARMACI	N OOTA	
		DEOGIA	1-7,9-15
	2040100// // FBDFH3FW TOEF		ĺ
}	see page 2, column 1, line 44 - column 1, line 37; claims	ımn 2,	·
j			
- 1	-/		
			1
	er documents are listed in the continuation of box C.	Patent family many	ers are listed in annex.
pecial cate	egories of cited documents :	The name of the na	ers are listed in annex.
documen	t defining the general state of the art which is not	er document published i	after the international filing date
earlier do	cument but published on or after the international	ted to understand the privention	rinciple or theory underlying the
document	"X" do	cument of particular solo	n 11
CITATION (or other special recent date of another	volve an inventive step	when the document is
other me	referring to an oral disclosure, use, exhibition or de	unot be considered to in	vance; the claimed invention nvolve an inventive step when the
document later than	Published prior to the international filing date but in	ents, such combination the art.	being obvious to a person skilled
of the act	ual complation of the international coops	ument member of the se	ame patent family
	Da	te of mailing of the inten	national search report
	June 1999	28/06/1999	1
e and mail	ing address of the ISA		
	NL - 2280 HV Rijewijk	horized officer	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Blas, V	1
		UIAS V	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ernational Application No
PCT/EP 99/01137

	PCT/EP 99/01137					
tegory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
ategury	Citation of cocument, with intreation, where appropriate, or the research passages	THE PARTY TO CLASS 140.				
A	HAEFELY H R: "ENZYMATISCHE BEHANDLUNG VON WOLLE" TEXTILVEREDLUNG, vol. 24, no. 7/8, 1 July 1989, pages 271-276, XP000045526 see page 272, paragraph 3 - page 275, paragraph 7.2; figures 8,10	1-7,9, 13-15				
	paragraph 7.2; figures 8,10 FR 2 769 646 A (PEIGNAGE AMEDEE) 16 April 1999 see claims; examples	1-8				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

PCT/EP 99/01137

Patent documen cited in search rep	t ort	Publication date	Patent family	T/EP 99/01137
GB 513919	Α	- Galle	NONE NONE	date
WO 8903909	A	05-05-1989	AT 89349 T AU 2710188 A CN 1034032 A DE 3881033 A DE 3881033 T EP 0344250 A JP 2502032 T US 5529928 A	23-05-1989 1,8 19-07-1989 17-06-1993 02-12-1993 06-12-1989 05-07-1990
FR 1377387	Α	17-02-1965	NONE	
FR 2769646	Α	16-04-1999	WO 9919556 A FR 2769647 A	22-04-1999 16-04-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

rmationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01137

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 D06M16/00 //D06M101:12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindastprütstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 513 919 A (WOOL INDUSTRIES RESEARCH ASSOCIATION) 23. November 1939	1-3,7
Α	siehe Beispiel 2	4-6,9-15
A	WO 89 03909 A (SCHOELLER HARDTURM AG) 5. Mai 1989 siehe Seite 2, letzter Absatz - Seite 3, letzter Absatz siehe Seite 5, letzter Absatz - Seite 6, Zeile 10; Ansprüche	1-7,9, 13-15
A	FR 1 377 387 A (INSTITUTO DE FARMACOLOGIA ESPAÑOLA S.L. (FUNDACIÓN MARQUÉS DE URQUIJO)) 17. Februar 1965 siehe Seite 2, Spalte 1, Zeile 44 - Spalte 2, Zeile 37; Ansprüche	1-7,9-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	kann nicht als zuf erfinderischer Tätigkeit beruhend befrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. Juni 1999	28/06/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Riiswijk	Bevoltmächtigter Bediensteter
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Blas, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

rnationales Aktenzeichen

		PCT/FD 00 /00	
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	PCT/EP 99/01137	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme		
		nden Teile Betr. Anspruch Nr.	
A	HAEFELY H R: "ENZYMATISCHE BEHANDLUNG VON WOLLE" TEXTILVEREDLUNG, Bd. 24, Nr. 7/8, 1. Juli 1989, Seiten 271-276, XP000045526 siehe Seite 272, Absatz 3 - Seite 275, Absatz 7.2; Abbildungen 8,10	1-7,9, 13-15	
E	FR 2 769 646 A (PEIGNAGE AMEDEE) 16. April 1999 siehe Ansprüche; Beispiele	1-8	
	ortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffen. ... ungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ernationales Aktenzeichen PCT/EP 99/01137

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB	513919	Α	KEINE			
MO	8903909	A	05-05-1989	AT AU CN DE DE EP JP US	89349 T 2710188 A 1034032 A,B 3881033 A 3881033 T 0344250 A 2502032 T 5529928 A	15-05-1993 23-05-1989 19-07-1989 17-06-1993 02-12-1993 06-12-1989 05-07-1990 25-06-1996
FR	1377387	A	17-02-1965	KEINE		
FR	2769646	A	16-04-1999	WO FR	9919556 A 2769647 A	22-04-1999 16-04-1999